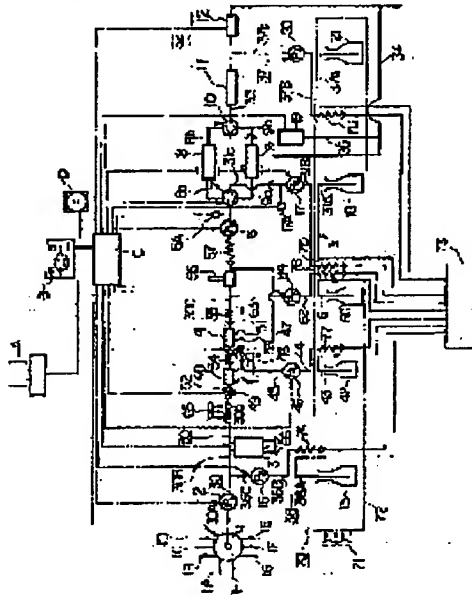


PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **05-264528**(43)Date of publication of application : **12.10.1993**

(51)Int.Cl.

G01N 30/08**G01N 30/02****G01N 31/00****G01N 35/00**(21)Application number : **04-064179**(71)Applicant : **TOKICO LTD**(22)Date of filing : **19.03.1992**(72)Inventor : **FUNABASHI TATSUYA
SUMIKAKE YASUHIRO****(54) METAL COMPONENT ANALYSIS DEVICE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To enable stored components of a device to be constant and analyzed accurately regardless of atmospheric temperature by providing a temperature controller for maintaining the temperature within the reagent storage part to be constant.

CONSTITUTION: Temperature controllers are provided in a reaction liquid storage part 15 where a reaction liquid is stored, an elute storage part 18 where an elute is stored, a color-developing liquid storage part 21 where a color-developing liquid is stored, a neutralization liquid storage part 42 where a neutralization liquid is stored, and a reducer storage part 60 where a reducer is stored. The temperature controller 70 prevents temperature increase of

reagents within the storage parts 15, 18, 21, 42, and 60 by a cooling air from a cooling fan 71 and then maintaining the amount of water which is evaporated from each reagent to be low, thus preventing the components of each reagent from being changed, at the same time the amount of oxygen which is dissolved in each reagent, namely the amount of dissolved oxygen, from being increased, and hence an analysis result of metal components which is analyzed by an analysis means 32 from scattering.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-264528

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G01N 30/08	L	8506-2J		
30/02	B	8506-2J		
31/00	S	7906-2J		
35/00	B	8310-2J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-64179

(22)出願日 平成4年(1992)3月19日

(71)出願人 000003056

トキコ株式会社
神奈川県川崎市川崎区富士見1丁目6番3号

(72)発明者 船橋 達也

神奈川県川崎市川崎区富士見1丁目6番3号
トキコ株式会社内

(72)発明者 角掛 泰洋

神奈川県川崎市川崎区富士見1丁目6番3号
トキコ株式会社内

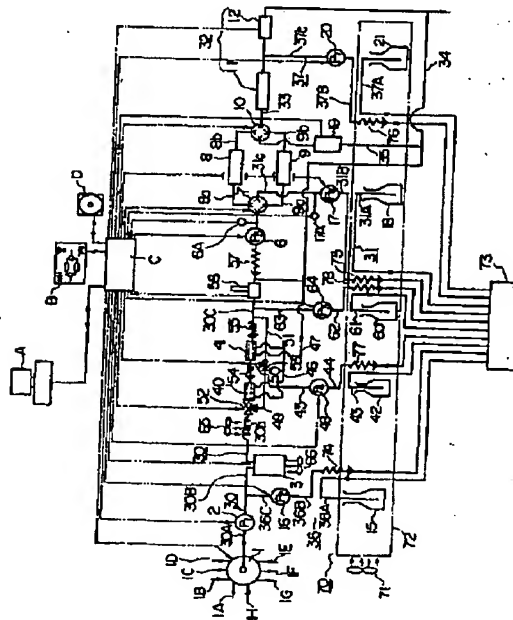
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 金属成分分析装置

(57)【要約】

【目的】 装置内の雰囲気温度に拘らず、該装置内に貯留されている試薬の成分及び溶存酸素量を一定にすることができ、これによって試料液中の金属成分を正確に分析することが可能な金属成分分析装置の提供を目的とする。

【構成】 反応液、中和液、還元剤、溶離液、発色液等の試薬が貯留された貯留部15・18・21・42・60内の温度を一定に保持するための温度調節器70を設けて、各試薬から蒸発する水分量を低く抑える。



(2)

特開平5-264528

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料液中に含有される金属成分をイオン化した後、前記金属成分を濃縮カラムに吸着させ、更に該濃縮カラムに吸着された金属成分を溶離液により溶離し、この後、発色液により金属成分を発色させて該金属成分の濃度を測定するようにした金属成分分析装置であって、

前記金属成分をイオン化するための反応液、前記濃縮カラムに吸着された金属成分を溶離させるための溶離液、前記金属成分を発色させるための発色液等の試薬がそれぞれ貯留された試薬貯留部に、該試薬貯留部内の温度を一定に保持するための温度調節器を設けたことを特徴とする金属成分分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、イオン交換分離法を用いて、特に、超純水中の微量な金属成分を効率良く分析できるようにした金属成分分析装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】この種の金属成分分析装置としては特願昭63-180529号に示されるものが既に公知となっている。図2を参照してこの金属成分分析装置の概略構成をその動作とともに説明する。この図において符号1で示す自動流路切換弁には、6つの試料液流入路1A～1Fが接続され、この試料液流入路1A～1Fには、試料液を排出する装置（図示略）から排出された試料液が送り込まれるようになっている。そしてこれら試料液流入路1A～1Fの一つが試料液供給路30に選択的に接続される。

【0003】試料液供給路30に流入した試料液は送液ポンプ2によって反応器3に送られる。反応器3の上流側には、塩酸等の反応液が貯留された反応液貯留部15と送液ポンプ16とを備えた反応液供給路36が接続されており、試料液中の金属をイオン化するための塩酸等の反応液が試料液に添加される。そして、この反応液が添加された試料液は反応器3中にて混合された後、所定温度に加熱され、その結果、試料液中の金属がイオン化される。

【0004】この反応器3を通過した試料液はオーバーフロー容器4に一旦貯留されるとともに、一定の貯留量を越えた試料液は符号L1で示す流路を通じて排水路34に排出される。オーバーフロー容器4を通過した試料液は三方自動切換弁5に達する。三方自動切換弁5は、試料液供給路30を流れる試料液の一部を、符号L2で示す流路を通じて排水路34に導くものである。すなわち前記自動流路切換弁1が切り換えられて別の試料液が供給された場合に、まず、流路L2側に流路を切り換えて、自動流路切換弁1と三方自動切換弁5との間に残留していた先の試料液を完全に洗い流す。そしてその後流

路を切り換えて試料液を試料液供給路30（の加圧ポンプ6側）に向けて流す。なお、前記自動流路切換弁1による試料液流入路1A～1Fの選択、及び三方自動切換弁5の切替は制御部Cから出力される信号に基づき行われるようになっている。

【0005】三方自動切換弁5を通過した試料液は加圧ポンプ6により加圧される。なお、この加圧ポンプ6によって試料液が所定圧以上に加圧された場合には、圧力センサ6Aから、制御部Cに対して加圧ポンプ6の動作を停止させるための検出信号を出力するようになっている。加圧ポンプ6により加圧された試料液は、第1の四方自動切換弁7の切り換えによって流路8a・8bを通じて第1の濃縮カラム8に供給され、あるいは流路9a・9bを通じて第2の濃縮カラム9に供給される。この第1の四方自動切換弁7と第2の四方自動切換弁10は、試料液供給路30から供給される試料液を濃縮カラム8あるいは9を通過せしめたあと流路35を経て排水路34に導く金属イオン濃縮工程の流路と、溶離液供給路31を通じて、加圧ポンプ17の駆動により供給される溶離液貯留部18内の溶離液を濃縮カラム9あるいは8を通過せしめたあと分析手段32に導く金属イオン溶離工程の流路とを、濃縮カラム8、9に対して交互に形成するものである。この四方自動切換弁7、10の切り換えは、流量計19で測定した流路35を通過する試料液の流量値が設定の値になったときに制御部Cから発信される信号によって行なわれる。

【0006】また、試料液が濃縮カラム8あるいは9を通過すると試料液中の金属イオンが濃縮カラム8あるいは9に吸着される（前記金属イオン濃縮工程）。この濃縮カラム8あるいは9に吸着された金属イオンは、溶離液供給路31から供給される溶離液により濃縮カラム8、9から溶離されて分析手段32に運ばれる（前記金属イオン溶離工程）。なお、この加圧ポンプ17によって溶離液が所定圧以上に加圧された場合には、圧力センサ17Aから制御部Cに対して加圧ポンプ17の動作を停止させるための検出信号を出力するようになっている。また、分析手段32に運ばれた金属イオンは、分離カラム11で精製されたあと発色液供給路37からの発色液により発色され、吸光光度計12で濃度測定される。なお、前記発色液は、符号20で示す送液ポンプにより発色液貯留部21から発色液供給路37を通じて吸光光度計12に供給される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のように構成された金属成分分析装置では、反応器3から放出される熱により装置内の雰囲気温度が上昇し、この結果、装置内に配置されている反応液貯留部15、溶離液貯留部18、発色液貯留部21から水分が蒸発する等により、これら反応液、溶離液、発色液といった試薬の成分が変化し、分析手段32にて分析される金属成分の分

3

析結果にばらつきが生じるという不具合が発生していた。一方、これら反応液貯留部15、溶離液貯留部18、発色液貯留部21内の試薬の温度が上昇した場合には、該試薬に溶存する酸素の量、すなわち溶存酸素量も増大し、その結果、該試薬を輸送する送液ポンプにエアが滞留し、この送液ポンプに吐出不良が生じるという不具合が生じていた。

【0008】この発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、装置内の雰囲気温度に拘らず、該装置内に貯留されている試薬の成分を一定にすることができ、試料液中の金属成分を正確に分析するとともに、溶存酸素量が増大することを防止し、送液ポンプによる試薬の輸送を円滑に行わせることが可能な金属成分分析装置の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明では、試料液中に含有される金属成分をイオン化した後、前記金属成分を濃縮カラムに吸着させ、更に該濃縮カラムに吸着された金属成分を溶離液により溶離し、この後、発色液により金属成分を発色させて該金属成分の濃度を測定するようにした金属成分分析装置であって、前記金属成分をイオン化するための反応液、前記濃縮カラムに吸着された金属成分を溶離させるための溶離液、前記金属成分を発色させるための発色液等の試薬がそれぞれ貯留された試薬貯留部に、該試薬貯留部内の温度を一定に保持するための温度調節器を設けるようにしている。

【0010】

【作用】この発明によれば、反応液、溶離液、発色液等の試薬が貯留された試薬貯留部内の温度を一定に保持するための温度調節器を設けたことから、各試薬から蒸発する水分量を低く抑えることができ、試薬の成分が変化することが防止されるとともに、各試薬に溶存する溶存酸素量が増大することが防止される。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1及び図2を参照して詳細に説明する。なお、本実施例において、従来の技術で示した図3と構成を共通にする箇所に同一符号を付して説明を簡略化する。

【0012】《不溶解金属成分を溶解するための構成》送液ポンプ2の下流側に位置する試料液供給路30Bには、2組のpH調整手段40・41が直列に設けられ、これらpH調整手段40・41には、反応液が添加されてなる試料液を中性に近づけるための中和液を供給する中和液供給手段が設けられている。これらpH調整手段40・41は、中空状の容器の内部にイオン交換膜を設けた構造になっており、このイオン交換膜によって区切られた二つの空間部の一方側には反応液が添加されてなる試料液が供給され、また他方側の空間部にはpH調整用の中和液が供給され、前記イオン交換膜を介して、試

(3)

特開平5-264528

4

料液から中和液中へ塩素イオン（反応液の塩酸中に含まれていたもの）が移動し、また中和液から試料液中へは水酸化物イオンが移動する。すなわち、両者の間でイオン交換が行なわれることになって、試料液中の水素イオン濃度が低下し、pHが上昇して中性に近づくものである。なお、このpH調整手段40・41は2組に限らず、必要に応じて複数個直列に設けても良い。

【0013】前記中和液供給手段は、アルカリ性の中和液、例えば0.1～1規定の水酸化テトラメチルアンモニウム溶液又は水酸化カリウム溶液が貯留された中和液貯留部42と、この中和液貯留部42に貯留される中和液の輸送経路である中和液供給路43～47と、前記中和液を輸送するための送液ポンプ48とから構成されたものである。なお、中和液供給路45～47は、pH調整手段40・41内において、イオン交換膜によって区切られた二つの空間部の他方側にそれぞれ接続されている。また、イオン交換された後の中和液は中和液供給路47を経由して排水路34に導かれる。

【0014】また、試料液供給路30のpH調整手段40上流側には、符号49～51で示すようにpH調整手段40・41を迂回する流路が設けられ、これら流路30B、49～51の分岐部には、三方電磁弁52・53が設けられている。また、pH調整手段40・41の下流側に、試料液の逆流を防止するための逆止弁54・55がそれぞれ設けられている。なお、上記送液ポンプ48、三方電磁弁52・53の動作は、pH調整手段41の下流側に位置するpHセンサ56の検出値に基づいて、制御部Cにより制御される。

【0015】そして、以上のような構成では、電磁弁52・53の切り換えにより2つpH調整手段40・41に対して選択的に試料液を供給できることから、（一）試料液のpHが極端に低い場合に該試料液をpH調整手段40・41の両方に対して経由させることができ、

（二）試料液のpHが少し低い場合に該試料液を一つのpH調整手段41に対して経由させることができ、

（三）試料液のpHが中性に近い場合に、これらpH調整手段40・41を迂回させることができる。すなわち、試料液の状態に応じて、pH調整手段40・41を経由させたり、迂回させたり、また、該pH調整手段40・41を経由させる数を適宜変更させることができ、これによって試料液の状態に応じた効率の良いpH調整を行うことができる。なお、前記pHセンサ56の下流側に位置する試料液供給経路30Cの途中に設けられたものは試料液の逆流を防止する逆止弁57である。

【0016】《還元剤供給部、冷却部の構成》また、前記pH調整部41の下流側には還元剤供給部が設けられている。この還元剤供給部は、鉄の成分を三価から二価の状態に還元する還元剤（アスコルビン酸溶液）が貯留される還元剤貯留部60と、この還元剤貯留部60に貯留された還元剤を還元剤供給路61～63を経て試料液

(4)

特開平5-264528

5

6

供給路30(30C)に添加するための送液ポンプ64とから構成されるものである。

【0017】前記pH調整部40と反応器3との間の試料液供給路30Bの一部は、コイル状に形成されており、このコイル状に形成されたコイル部30bには、その側方に設けられた冷却ファン65から冷却風が供給され、これによって反応器3にて加熱されることで試料液中に発生する蒸気を消滅するようになっている。また、前記反応器3にも冷却ファン66が設けられている。この冷却ファン66は、ドラム状のヒータ(図示略)に試料液供給路30Bをスパイラル状に巻回してなる反応器3を周囲から全体的に冷却するものであって、その冷却は金属成分の分析処理が終了した際に行うものである。

【0018】《試薬を冷却するための構成》一方、反応液が貯留される反応液貯留部15、溶離液が貯留される溶離液貯留部18、発色液が貯留される発色液貯留部21、中和液が貯留される中和液貯留部42、還元剤が貯留される還元剤貯留部60には温度調節器70が設けられている。以下の説明において、上記反応液、溶離液、発色液、中和液、還元剤をまとめて試薬と表現する。

【0019】この温度調節器70は貯留部15・18・21・42・60内に対して冷却風を供給するための冷却ファン71を有し、この冷却ファン71からの冷却風により、貯留部15・18・21・42・60内の各試薬の温度上昇を防止し、各試薬の温度を一定に保持する。すなわち、冷却ファン71からの冷却風により、各貯留部15・18・21・42・60内の試薬の温度上昇を防止して、各試薬から蒸発する水分量を低く抑え、これによって各試薬の成分が変化することを防止するとともに、各試薬に溶存する酸素の量、すなわち溶存酸素量が増大することを防止し、その結果、分析手段32にて分析される金属成分の分析結果にばらつきが生じることを防止できるものである。

【0020】なお、冷却ファン71は図1には1つしか記載していないが、これに限定されず、5つの貯留部15・18・21・42・60にそれぞれ設けても良く、また、5つの貯留部15・18・21・42・60を近接して配置し、一つの冷却ファン71により5つの貯留部15・18・21・42・60の全てに冷却風が行き渡るようにしても良い。また、これら5つの貯留部15・18・21・42・60は一点鎖線で示すように容器72内に収納し、この容器72を冷却ファン71により冷却しても良い。

【0021】《試薬脱気装置、逆止弁について》送液ポンプ16の上流側でありかつ反応液供給路36(36A~36C)の途中、送液ポンプ17の上流側でありかつ溶離液供給路31(31A~31C)の途中、送液ポンプ20の上流側でありかつ発色液供給路37(37A~37C)の途中、送液ポンプ48の上流側でありかつ中和液供給路43・44の途中、送液ポンプ64の上流側

でありかつ還元剤供給路61・62の途中には、脱気装置73と各逆止弁74~78とが設けられている。なお、各試薬が貯留される貯留部15・18・21・42・60は送液ポンプ16・17・20・48・64に対して高い位置、すなわち送液ポンプ16・17・20・48・64の上方位に配置されている。

【0022】前記脱気装置73は、貯留部15・18・21・42・60からそれぞれ供給される試薬を真空の状態において、該試薬中に含有される溶存酸素を外部に追い出し、これによって送液ポンプ16・17・20・48・64内にエアが滞留することを防止し、かつこれら送液ポンプ16・17・20・48・64から吐出される試薬の吐出不良を防止するものである。なお、前記脱気装置73は図1ではまとめて記載しているが、その内部は試薬毎に分かれて設けられている。

【0023】ここで、反応液供給路36(36A~36C)の途中、中和液供給路43・44の途中、還元剤供給路61・62の途中、溶離液供給路31(31A~31C)の途中、発色液供給路37(37A~37C)の途中に脱気装置73を設けた場合の装置の運転時間と溶存酸素量との関係を図2(b)に示す。そして、この図(b)を参照して判るように、装置の運転時間が長くなった場合であっても、試薬内に溶存する溶存酸素量は一定であることが実験により確認されている。なお、この(b)のグラフは、冷却ファン71を動作させない状態で、脱気装置73を通過後に採取したそれぞれ試薬について溶存酸素量を測定し、その測定結果の平均値を算出してプロットしたものである。

【0024】また、図2の(a)は、図3に示す従来の金属成分分析装置(脱気装置73が設けられていない)を用いて測定した、装置の運転時間と溶存酸素量との関係を示すグラフであって、装置の運転時間が長くなった場合に、これに対応して試薬内に溶存する溶存酸素量が増大することが確認されている。なお、この(a)のグラフは、貯留部15・18・21・42・62に貯留されている試薬について溶存酸素量をそれぞれ測定し、その測定結果の平均値を算出してプロットしたものである。

【0025】前記逆止弁74~78は、送液ポンプ16・17・20・48・64が駆動されていないときに、送液ポンプ16・17・20・48・64より高い位置に配置された貯留部15・18・21・42・60から試薬が流出することを防止するためのものであり、このような試薬の流出防止により、試薬が無駄に消費されることを防止し、かつ分析手段32にて分析される金属成分の分析結果にばらつきが生じることを防止できるものである。

【0026】以上詳細に説明したように本実施例に示す金属成分分析装置では、反応液、中和液、還元剤、溶離液、発色液等の試薬が貯留された貯留部15・18・2

(5)

特開平5-264528

7

8

1・42・60内の試薬の温度を一定に保持するための温度調節器70を設けたことから、各試薬から蒸発する水分量を低く抑えることができ、試薬の成分が変化することを防止するとともに、その結果、下流の吸光光度計12にて分析される金属成分の分析結果にばらつきが生じることを防止できる効果が得られる。また、上記温度調節器70は貯留部15・18・21・42・60内の試薬の温度を一定に保持することができるものである。該試薬に溶存する溶存酸素量の増大を防止することができ、その結果、送液ポンプ16・17・20・48・64内にエアが滞留することを防止し、これら送液ポンプ16・17・20・48・64による試薬の輸送を円滑に行わせることが可能な効果を奏する。

【0027】また仮に、試薬の溶存酸素量が増大した場合であっても、貯留部15・18・21・42・60と送液ポンプ16・17・20・48・64との間に設けられた脱気装置73により、この溶存酸素を外部に追い出すことができるので、この点においても、送液ポンプ16・17・20・48・64内にエアが滞留することを防止できる効果が得られる。なお、本実施例では、温度調節器70により、貯留部15・18・21・42・60内の試薬の温度を一定に保持して、該試薬に溶存する溶存酸素量が増大することが防止できるものである。この溶存酸素を外部に追い出すための脱気装置73の設置は必ずしも必須ではなく、任意である。また、本実施例において符号Aで示すものは送液ポンプ2、反応器3等を制御する制御部Cの制御内容を書き換えるためのパソコン、符号Bで示すものは制御部Cにより制御される金属成分分析装置の運転状況を表示するための表示部、符号Dで示すものは制御部Cの制御内容を記憶する

ための記憶装置である。

【0028】

【発明の効果】以上詳細に説明したように本発明によれば、反応液、溶離液、発色液等の試薬が貯留された試薬貯留部内の温度を一定に保持するための温度調節器を設けたことから、各試薬から蒸発する水分量を低く抑えることができ、試薬の成分が変化することを防止することができ、その結果、下流の分析手段にて分析される金属成分の分析結果にばらつきが生じることを防止できる効果が得られる。また、前記温度調節器は試薬貯留部内の試薬の温度を一定に保持することができるものである。該試薬に溶存する溶存酸素量の増大を防止することができ、その結果、送液ポンプ内にエアが滞留することを防ぎ、送液ポンプによる試薬の輸送を円滑に行わせることが可能な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す金属成分分析装置の配管図。

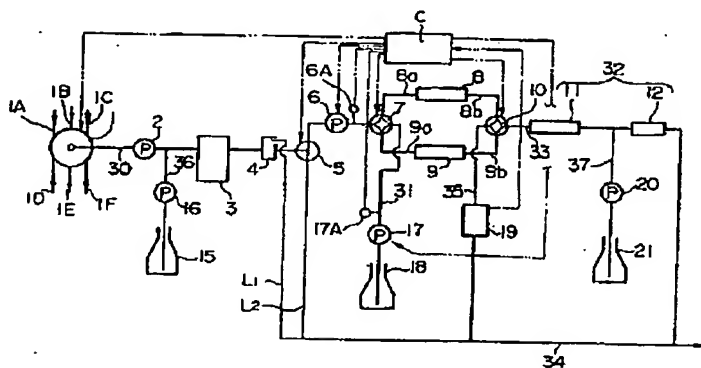
【図2】装置の運転時間と溶存酸素量との関係を示すグラフ。

【図3】従来の金属成分分析装置を示す配管図。

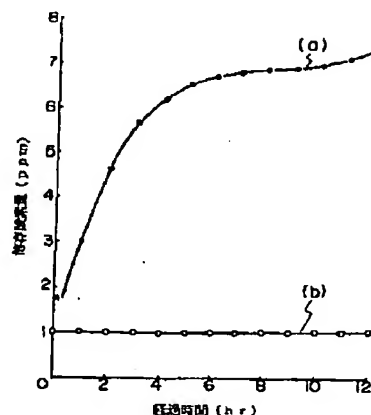
【符号の説明】

- 8 濃縮カラム
- 9 濃縮カラム
- 15 反応液貯留部
- 18 溶離液貯留部
- 21 発色液貯留部
- 42 中和液貯留部
- 60 還元剤貯留部
- 70 温度調節器

【図2】



【図3】



(6)

特開平5-264528

【図1】

